

電子供与の増幅による低温作動アンモニア合成触媒の開発

Low temperature ammonia synthesis by heterogeneous catalysts enhancing electron-donating power

課題番号：18H05251

原 亨和 (HARA, MICHIKAZU)

東京工業大学・科学技術創成研究・教授



研究の概要

アルカリ土類金属イオンと強く結合するアニオンの導入は、当該水素化物からのH引き抜き温度を大幅に低下させる。このため、より低温の反応条件下で強い電子供与能を発揮するヒドリド欠陥種を形成させ、アルカリ土類金属水素化物担持遷移金属触媒のNH<sub>3</sub>合成活性を押し上げる。

分野：化学工学およびその関連分野

キーワード：触媒反応論、触媒調製化学、触媒機能

1. 研究開始当初の背景

現在、NH<sub>3</sub>合成触媒の研究は数度目の波を迎えており、効率的なNH<sub>3</sub>合成を目指して、高性能触媒が相次いで報告されている。そして、この分野は100年来の課題であるNH<sub>3</sub>収率の飛躍的な向上に挑戦する段階に至っている。

自然エネルギー等による水素源の多様化、液体NH<sub>3</sub>の分散生産、加圧によるエネルギー消費、プラントの耐圧性・規模の観点から、来るべきNH<sub>3</sub>生産には数MPaで可能な限り高いNH<sub>3</sub>収率を達成する不均一系触媒プロセスが好ましいと考えられ、可能な限り低温で高活性な触媒が求められている。このような背景の中、我々は担持金属触媒における電子供与性の大幅な低減、及び大幅な増幅と触媒作用の関係を研究してきた。その過程で遷移金属を担持したアルカリ土類金属水素化物が常圧100℃でもNH<sub>3</sub>合成できる安定な触媒となることを見出した。

2. 研究の目的

本研究は80%以上のNH<sub>3</sub>収率を5MPa未満の圧力で達成する不均一系触媒の創出を目的としている。これは150℃未満で高いNH<sub>3</sub>合成活性をもつ不均一系触媒の創出を意味する。本研究の独自性と創造性は、低い温度での水素放出によって安定で強い電子供与体となるアルカリ土類金属水素化物を利用し、目的の触媒を創出することにある。

3. 研究の方法

本研究は以下の項目検討によって目的を達成する。

1. 低温 NH<sub>3</sub> 合成に有望なアルカリ土類金属水素化物と遷移金属の選定
2. 選定したアルカリ土類金属水素化物担持遷移金属触媒における低温での電子供与性の増幅
3. 開発触媒の加圧下(1~5 MPa)性能評価により目標達成の成否を判断

4. これまでの成果

Ru 粒子を固定化したアルカリ土類水素化物 MH<sub>2</sub> 触媒(Ru/MH<sub>2</sub>)では、MH<sub>2</sub> ⇌ MH<sub>2-x</sub>·e<sup>-x</sup> + xH の反応により、反応温度で一部の水素が放出され、MH<sub>2-x</sub>·e<sup>-x</sup> が生成することが既に明らかとなっている。MH<sub>2-x</sub>·e<sup>-x</sup> から遷移金属粒子への強い電子供与は、遷移金属表面でのN<sub>2</sub>解離吸着だけでなく、NH 結合生成も容易にし、NH<sub>3</sub>合成を促進する。また、MH<sub>2-x</sub>·e<sup>-x</sup> の仕事関数は原子量が大きくなるにつれて小さくなり、電子供与性が格段に高くなることが確認された。しかし、Ru/BaH<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>合成活性はRu/CaH<sub>2</sub>に著しく劣ることが明らかになった(図1)。この結果は電子供与性の結果に矛盾する。Ru/BaH<sub>2</sub>のH<sub>2</sub>-TPD(図2)はRu/BaH<sub>2</sub>でのH<sub>2</sub>脱離が反応温度より高い350℃で最大になることを示しており、低い反応温度では強い電子供与体BaH<sub>2-x</sub>·e<sup>-x</sup>の生成が制限されるためにRu/BaH<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>合成活性が低いことが予想された。このことは同時にBaH<sub>2</sub>からのH脱離を容易にすれば、高いNH<sub>3</sub>合成能を実現できることを示唆している。

このような戦略に基づき、BaH<sub>2</sub>とBaOの複合体を構築し、電子供与体として使うことを着想した。Ba-Hのイオン結合エネルギー

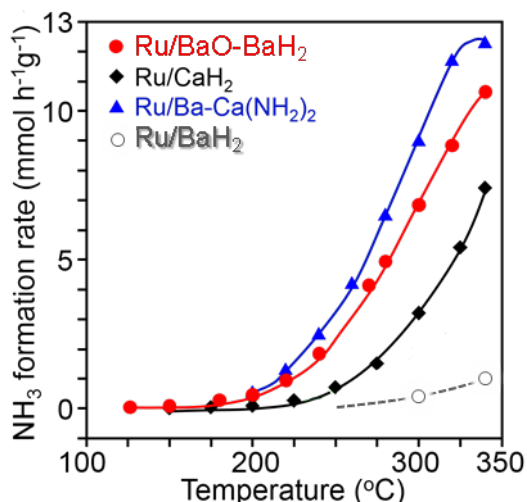


図1 本研究 NH<sub>3</sub> 合成触媒の活性と反応温度

は 192 kJ mol<sup>-1</sup> であり、Ba-O イオン結合エネルギーは 562 kJ mol<sup>-1</sup> に達する。従って、BaH<sub>2</sub> の H の一部を O に置き換えれば、Ba-H 結合は弱くなる。そしてこのような構造は BaH<sub>2</sub> 中に BaO を分散させれば構築できると予想した。本研究では、少量の BaO 微粒子を CaH<sub>2</sub> 粒子に混合し、加熱する単純な方法を採用した。BaO + CaH<sub>2</sub> → BaH<sub>2</sub> + CaO の反応は ΔG = -74.7 kJ mol<sup>-1</sup> であるため、この手法によって CaH<sub>2</sub> 表面の一部は CaO になり、その表面上で BaO は BaH<sub>2</sub> になる。加熱を制御することによって BaO の全てが BaH<sub>2</sub> になる前に、BaO と BaH<sub>2</sub> の混合物を構築できる。

図1と2には、それぞれ上記手法で構築した材料 (BaO-BaH<sub>2</sub>) に Ru ナノ粒子 (10 wt%、平均粒子径 : 4 nm) を固定化した触媒 (Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>) の NH<sub>3</sub> 合成活性と H<sub>2</sub>-TPD を示す。当該触媒は 10 μm 程度の不規則な CaH<sub>2</sub> 粒子表面に縞状の BaO-BaH<sub>2</sub> 複合体が形成されており、Ru ナノ粒子はこの縞状の BaO-BaH<sub>2</sub> 複合体に偏析していることが、X-ray diffraction (XRD)、energy dispersive X-ray spectroscopy、透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡によって確認されている。当該触媒の H<sub>2</sub>-TPD プロファイルから、この触媒の Ba 種からの H<sub>2</sub> 脱離は Ru/BaH<sub>2</sub> より 50 °C 以上低温で起こっており、300 °C 程度の反応温度で強い電子供与体 BaH<sub>2-x</sub> · e<sup>-x</sup> が形成されることを示唆した。全ての温度領域で Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> の NH<sub>3</sub> 合成活性は Ru/CaH<sub>2</sub> のそれに勝っており、これまで発表された触媒の中で最も高い活性をもつ Ru/Ba-Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ba 添加 Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 担持 Ru 触媒、*Angew. Chem.* 2018, 130, 2678.) に匹敵する NH<sub>3</sub> 合成活性を示した。なお、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> と Ru/CaH<sub>2</sub> の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ、41、68 kJ mol<sup>-1</sup> である。NH<sub>3</sub> 合成反応後の Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> と Ru/CaH<sub>2</sub> の Ru 3p<sub>3/2</sub> の X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) では、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> の Ru<sup>0</sup> 3p<sub>3/2</sub> が Ru/CaH<sub>2</sub> のそれより低束縛エネルギーで観察された。このことから、反応温度では

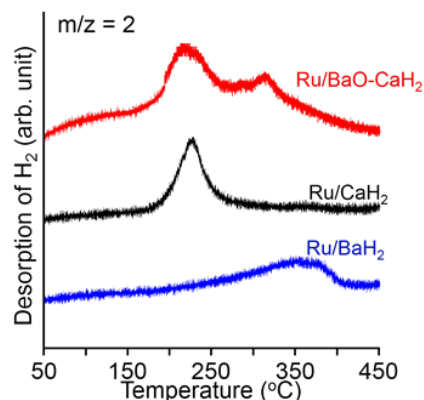


図2 反応後の Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>、Ru/CaH<sub>2</sub>、Ru/BaH<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>-TPD

BaO-BaH<sub>2</sub> から H が抜け、強い電子供与体ヒドリド欠陥種が生成していることが予想される。

## 5. 今後の計画

異種アニオンの導入により、低温での NH<sub>3</sub> 合成活性を高く押し上げるアルカリ土類水素化物触媒を構築する。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. "Effect of MnO<sub>2</sub> Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid", Eri Hayashi, Yui Yamaguchi, Keigo Kamata, Naoki Tsunoda, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, Michikazu Hara<sup>\*</sup> *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 890-900.
2. "Direct Activation of Cobalt Catalyst by 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electride for Ammonia Synthesis", Yasunori Inoue, Masaaki Kitano, Mai Tokunari, Teppei Taniguchi, Kayato Ooya, Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Masato Sasase, Michikazu Hara,<sup>\*</sup> Hideo Hosono<sup>\*</sup> *ACS Catalysis*, 2019, 9, 1670-1679.
3. "Enhanced Catalytic Ammonia Synthesis with Transformed BaO", Masashi Hattori, Taiyo Mori, Tomohiro Arai, Yasunori Inoue, Masato Sasase, Tomofumi Tada, Masaaki Kitano, Toshiharu Yokoyama, Michikazu Hara,<sup>\*</sup> Hideo Hosono<sup>\*</sup> *ACS Catalysis*, 2018, 8, 10977-10984.
4. "High Performance Catalyst of Shape-specific Ruthenium Nanoparticles for Production of Primary Amines by Reductive Amination of Carbonyl Compounds", Debraj Chandra, Yasunori Inoue, Masato Sasase, Masaaki Kitano, Asim Bhaumik, Keigo Kamata, Hideo Hosono, Michikazu Hara<sup>\*</sup> *Chemical Science*, 2018, 9, 5949-5956.

## 7. ホームページ等

<https://www.msl.titech.ac.jp/~hara>